

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-241683

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月11日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>H 0 1 M 4/58  
4/02

識別記号

P I

H 0 1 M 4/58  
4/02

D

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-42032

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月26日

(71) 出願人 000003263

三菱電線工業株式会社  
兵庫県尼崎市東向島西之町8番地

(72) 発明者 祐谷 重徳

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線  
工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 森内 健

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線  
工業株式会社伊丹製作所内

(74) 代理人 弁理士 高島 一

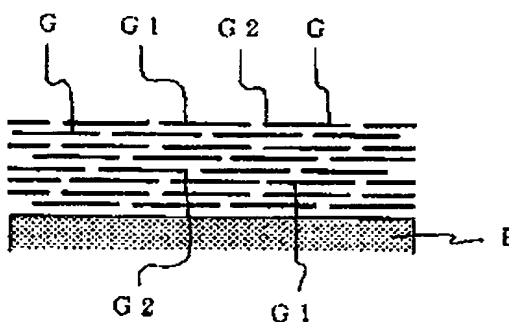
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用の負極活物質

(57) 【要約】

【課題】 電池容量並びにサイクル特性に優れている負極活物質を提供することを目的とする。

【解決手段】 鱗片状黒鉛と非鱗片状炭素材料、例えば粒状黒鉛や繊維状黒鉛など、とからなることを特徴とする負極活物質。

【効果】 電池容量並びにサイクル特性に優れた非水電解質リチウム二次電池を得ることができる。



G 鱗片状黒鉛  
G 1 鱗片状黒鉛の平板部  
G 2 鱗片状黒鉛のエッジ  
P 集電体

(2)

特開平10-241683

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 鱗片状黒鉛と非鱗片状炭素材料とからなることを特徴とするリチウム二次電池用の負極活物質。

【請求項2】 鱗片状黒鉛の配向が非鱗片状炭素材料により乱されてなる請求項1記載の負極活物質。

【請求項3】 鱗片状黒鉛100重量部あたり非鱗片状炭素材料が5～100重量部である請求項1または2記載の負極活物質。

【請求項4】 非鱗片状炭素材料が、粒状黒鉛および／または長尺状黒鉛である請求項1～3のいずれかに記載の負極活物質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、負極活物質に関する。特にリチウム二次電池用として有用な負極活物質に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池は、起電力並びにエネルギー密度の点で優れているので一般的に益々注目されつつあり、斯界では一層実用性の高い製品を開発する目的で、各種の改善研究が鋭意なされている。負極活物質の改善研究もその重要な一つである。負極活物質として、従来、リチウム合金や黒鉛などが知られており、このうち黒鉛は高容量にして且つ安全性の高いリチウム二次電池を製造し得る大きな長所がある。かかる黒鉛のうち、鱗片状黒鉛は電池の充放電時におけるリチウムイオンの挿入／脱離に対して $320\text{mAh/g}$ 以上の質量容量並びに $2.15\text{g/cc}$ 以上の高比重を有するため、各種の黒鉛のうちでも特に負極活物質として重視されている。

【0003】ところが本発明者らの研究によれば、負極活物質として鱗片状黒鉛を用いた非水電解液形のリチウム二次電池は、電池の充放電のサイクル特性が十分でない問題がある。その理由は、つぎの通りである。鱗片状黒鉛からなる従来の負極活物質は、顕微鏡観察によれば図1に模式的に示すように、鱗片状黒鉛Gが集電体P上で高度に配向したマイクロ構造を有している。鱗片状黒鉛Gの平板部G1は黒鉛結晶のc面であり、電池の充放電時におけるリチウムイオンの挿入／脱離は平板部G1のエッジG2で生じる。ところで、鱗片状黒鉛Gが高度に配向しているために該挿入／脱離が円滑に生じ難い。特に、負極活物質層の内部においてその傾向が大きい。また鱗片状黒鉛Gは、リチウムの挿入／脱離の際にc軸方向の結晶が10％程度も変化するため、充放電サイクルにより剥離し脱落し易くなる。脱落した粒子は活物質として機能しなくなるため、粒子の脱落は負極容量の低下原因となり、この結果、充放電を繰り返すと電池の放電容量が急低下する問題がある。さらに脱落した粒子は、セパレータに食い込んで正負極間の短絡を惹起する危険性もある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記に鑑みて本発明は、電池容量並びにサイクル特性に優れている負極活物質を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、つぎの特徴を有する。

(1) 鱗片状黒鉛と非鱗片状炭素材料とからなることを特徴とするリチウム二次電池用の負極活物質。

(2) 鱗片状黒鉛の配向が非鱗片状炭素材料により乱されてなる上記(1)記載の負極活物質。

(3) 鱗片状黒鉛100重量部あたり非鱗片状炭素材料が5～100重量部である上記(1)または(2)記載の負極活物質。

(4) 非鱗片状炭素材料が、粒状黒鉛および／または長尺状黒鉛である上記(1)～

(3)のいずれかに記載の負極活物質。

【0006】

【作用】非鱗片状炭素材料を混在させることにより鱗片状黒鉛の配向が乱され、この結果、負極活物質層の表面では勿論のこと、その内部においても鱗片状黒鉛平板部のエッジにおけるリチウムイオンの挿入／脱離が円滑となり、しかして充放電のサイクル特性が改善される。また鱗片状黒鉛の使用により、該黒鉛が有する高質量容量も活かされることになる。

【0007】

【発明の実施の形態】鱗片状黒鉛としては、リチウム二次電池の分野で従来から知られているものを用いてよい。就中、平板部G1(図1参照)の平均面積が $5\sim1000\mu\text{m}^2$ 、特に $10\sim500\mu\text{m}^2$ であって、平均厚さが $5\mu\text{m}$ 以下、特に $1\mu\text{m}$ 以下、さらに $0.2\sim0.3\mu\text{m}$ の範囲内のものが好ましい。

【0008】非鱗片状炭素材料における炭素材料としては、カーボンブラック、結晶性炭素、あるいは黒鉛などであってよいが、一般的には電池の充放電時におけるリチウムイオンの挿入／脱離を可逆的にに行い得る結晶性炭素および黒鉛が好ましい。結晶性炭素としては、結晶格子の基底面間距離(d002)が $0.34\sim0.38\text{nm}$ 、c軸方向の結晶子寸法が $1\sim20\text{nm}$ のものが好ましい。

【0009】一方、非鱗片状炭素材料における形状の一例は、球状、擬球状、塊状、上記鱗片状黒鉛の粉砕物、筋状、などの粒状である。その粒度は、100メッシュのタイラー標準篩を100％通過する程度のもの、特に200メッシュのタイラー標準篩を100％通過する一層微粒のものが好ましく、アスペクト比(平均厚みに対する平均長さまたは最大面積を有する面の平均面積との比)は3以下、特に2以下のものが好ましい。

【0010】非鱗片状炭素材料における形状の他の例は、纖維状、ウィスカー状などの長尺状である。その平

(3)

特開平10-241683

3

均径は0.1~50 $\mu\text{m}$ 、特に2~20 $\mu\text{m}$ が好ましく、長さは0.5~500 $\mu\text{m}$ 、特に5~200 $\mu\text{m}$ が好ましく、アスペクト比(平均径に対する平均長との比)は2~100、特に2~10が好ましい。

【0011】しかして本発明において非鱗片状炭素材料として好ましいものは、粒状黒鉛や長尺状黒鉛であり、就中、粒度が100メッシュのタイラー標準篩を100%通過する微粒あるいはそれ以上の一層の微粒のものであり、且つアスペクト比が2以下の粒状黒鉛、および平均径が2~20 $\mu\text{m}$ 、長さは5~200 $\mu\text{m}$ で且つアスペクト比が2~10の長尺状黒鉛である。なお上記した各種の非鱗片状炭素材料は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0012】鱗片状黒鉛と非鱗片状炭素材料とは、両者の混合物として用いられる。その際、鱗片状黒鉛の量に対して非鱗片状炭素材料の量が過少であると非鱗片状炭素材料による鱗片状黒鉛の配向の乱れを生ぜしめる程度が乏しく、一方非鱗片状炭素材料の量が過大であると、鱗片状黒鉛の濃度が低下して鱗片状黒鉛に特有の高質量容量の長所を活かすことができなくなる。したがって非鱗片状炭素材料の量は、鱗片状黒鉛100重量部あたり5~100重量部、好ましくは5~70重量部、特に10~50重量部である。

【0013】鱗片状黒鉛と非鱗片状炭素材料とからなる本発明の負極活物質は、通常の結着剤、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド、ポリエチレン、エチレン-プロピレン-ジエン系ポリマーなどと共に通常の方法で混合して実用に供される。その際の鱗片状黒鉛と非鱗片状炭素材料との合計量は、該合計量と結着剤との合計量100重量部あたり70~98重量部程度、特に80~96重量部程度とするのが適当である。

【0014】さらに結着剤を含む上記の負極活物質を、通常の負極集電体、例えば銅、ニッケル、銀、SUSなどの導電性金属の厚さ5~100 $\mu\text{m}$ 程度の箔や穴あき箔、厚さ20~300 $\mu\text{m}$ 程度のエキスパンドメタルなど、の片面または両面に塗布し、十分に乾燥後圧延することにより、リチウム二次電池用の負極シートを得ることができる。その際の乾燥後圧延後の負極活物質層の適当な厚さは、20~500 $\mu\text{m}$ 程度、特に50~200 $\mu\text{m}$ 程度である。

【0015】本発明の負極活物質は、充放電のサイクル特性が優れていることは前記した通りであるが、本発明に質量容量の高い鱗片状黒鉛が非鱗片状炭素材料の存在下でランダム配向しておりしかして電池の放電時におけるリチウムイオンの脱離が円滑に進行するので、短時間内ではあってもその間に大電流を必要とする、所謂、高負荷特性においても優れている。

【0016】さらに本発明の負極活物質は、鱗片状黒鉛のみからなる従来の負極活物質と比較して、つぎに述べ

4

る理由から負極シートの状態での負極活物質層と負極集電体との間の密着性においても優れている。即ち負極活物質層は、一般的に、電池の充電時におけるリチウムイオンの挿入により体積膨張し、放電時には逆にリチウムイオンの脱離により体積収縮する。鱗片状黒鉛のみからなる従来の負極活物質では、この膨張/収縮の程度が負極活物質層の内部と負極集電体との界面あるいはその近傍部とでは差異があり、後者の方が大きい。このために、電池の充放電が繰り返されるにしたがって徐々に負極活物質層と負極集電体との界面の密着性が低下し、終には剥離するに至ることがある。これに対して本発明の負極活物質では、鱗片状黒鉛のランダム配向により、負極活物質層内での膨張/収縮の程度が比較的均一であり、しかもこのランダム配向並びに鱗片状黒鉛と非鱗片状炭素材料との混在などが該膨張/収縮を吸収して抑制する効果があるので、電池の充放電が繰り返されても負極活物質層と負極集電体との界面の密着性の低下は少ない。

【0017】本発明の負極活物質は、各種の二次電池、就中、非水電解液形のリチウム二次電池用としてすこぶる有用である。その場合、非水電解液形のリチウム二次電池用として知られている各種の正極活物質、非水電解液、およびセパレータと組合わせて用いることができる。

【0018】

【実施例】以下、実施例により本発明を一層詳細に説明するとともに、比較例をも挙げて本発明の顕著な効果を示す。

【0019】実施例1~3、比較例1~2

平板部の平均面積が150 $\mu\text{m}^2$ 、平均厚さが1.5 $\mu\text{m}$ の鱗片状黒鉛と、非鱗片状炭素材料としての平均外径が9 $\mu\text{m}$ 、平均長さが30 $\mu\text{m}$ の繊維状黒鉛とを表1および表2に示す重量比で混合したものを負極活物質とした。なお比較例1では鱗片状黒鉛のみを、一方、比較例2では繊維状黒鉛のみをそれぞれ負極活物質として用いた。これら各負極活物質100重量部に対してポリフッ化ビニリデン10重量部とN-メチル2ピロリドン100重量部とを配合し、攪拌混合してスラリーとした。ついで厚さ10 $\mu\text{m}$ の銅箔上に各スラリーを塗布し、乾燥後、1トンf/cmの縦荷重でロール圧延し、かくして負極活物質量が約10mg/cm<sup>2</sup>の負極用のシートを得た。

【0020】実施例4~6、比較例3

平板部の平均面積が300 $\mu\text{m}^2$ 、平均厚さが1.5 $\mu\text{m}$ の鱗片状黒鉛を用いた以外は、実施例1~3あるいは比較例1と同様にして負極用のシートを得た。

【0021】実施例7~9、比較例4

非鱗片状炭素材料として、石油ピッチから得たd002が0.342nm、Lcが2.0nm、平均粒径が10 $\mu\text{m}$ の球状の低結晶性炭素を用いた以外は、実施例1~3

(4)

特開平10-241683

5

6

あるいは比較例2と同様にして負極用のシートを得た。

【0022】実施例1～9および比較例1～4の各負極用シートから採取した負極シート片とし、箔とを電極として多孔質ポリエチレンセバレータを介して密着対向させ、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合溶媒（混合体積比率は1：1）1リットルあたり1モルのLiPF<sub>6</sub>を溶解してなる溶液を電解液として使用して、これを上記電極間に含浸して密閉コイン型のリチウム二次電池を作製した。なお上記の密閉コイン型のリチウム二次電池においては、材料電位の関係から、実施例1～9および比較例1～4の各負極用シートが正極として、一方Li箔が負極としてそれぞれ機能する。よって混乱を避けるために、これらの密閉コイン型のリチウム二次電池に関する限り、以下において負極用シートの極を炭素極と、Li箔をLi極とそれぞれ称する。

【0023】つぎに密閉コイン型の各リチウム二次電池につき、室温（23℃±3℃）において下記に示す充放電サイクル試験を30サイクル行つて充放電サイクル特性を評価した。なお、初期放電容量は同試験の初回の値から得た。

充放電サイクル試験方法：炭素極の面積1cm<sup>2</sup>あたり1mAの定電流および10mVの定電圧下で4時間充電し、ついで炭素極面積1cm<sup>2</sup>あたり0.5mAの定電流のもとで端子電圧が1Vとなる時点まで放電し、この後1時間充放電を休止する。以上の充放電並びに休止を1サイクルとして30回繰り返す。各サイクルでの放電容量については、放電電流値と放電時間とから電気量（mA・H）を算出し、炭素極に含まれている活物質（本発明において負極活物質と称しているもの）の重量（g）および銅箔部を除く炭素極の体積（cc）とから重量容量（mA・H/g）と体積容量（mA・H/cc）とが得られる。各サイクルでの容量保持率は、初期重量容量に対する各サイクルでの重量容量の比（%）として計算される。

【0024】また上記の密閉コイン型電池とは別に、実施例1～9および比較例1～4の各負極用シート、LiCoO<sub>2</sub>を正活物質とする正極シート、および多孔質ポリエチレンセバレータとを共に巻回し、上記と同じ組成

の電解液を含浸して、初期放電容量が約500mAhの密閉円筒型のリチウム二次電池を作製した。なおこれらの電池においては、各負極用シートは負極として機能する。

【0025】つぎに密閉円筒型の各リチウム二次電池につき、室温（23℃±3℃）において下記に示す通常の充放電サイクル試験と重負荷の充放電サイクル試験の二種の試験を行つて、充放電試験特性とを評価した。

通常の充放電サイクル試験方法：250mAの定電流および4.2Vの定電圧下で3時間充電し、ついで100mAの定電流のもとで端子電圧が3Vとなる時点まで放電し、この後1時間充放電を休止する。以上の充放電並びに休止を1サイクルとして200回繰り返す。各サイクルでの放電容量は、放電電流値と放電時間の積、即ち電気量（mA・H）として算出される。また各サイクルでの容量保持率は、初回サイクルでの放電容量に対する各サイクルでの放電容量の比（%）として計算される。重負荷の充放電サイクル試験方法：250mAの定電流および4.2Vの定電圧下で3時間充電し、ついで1500mAの定電流のもとで端子電圧が3Vとなる時点まで放電し、この後1時間充放電を休止する。以上の充放電並びに休止を1サイクルとして10回繰り返す。各サイクルでの放電容量は、放電電流値と放電時間の積、即ち電気量（mA・H）として算出される。また各サイクルでの容量保持率は、初回サイクルでの放電容量に対する各サイクルでの放電容量の比（%）として計算される。

【0026】密閉コイン型リチウム二次電池についての測定結果を表1に、一方、密閉円筒型リチウム二次電池についての測定結果を表2に示す。表1および表2において、鱗片状黒鉛をAとまた非鱗片状炭素材料をBと表示して両者の重量比を示した。表2において、通常の充放電サイクル試験の結果（200サイクルでの値）、および重負荷の充放電サイクル試験の結果（10サイクルでの値）を、それぞれ200S、重10Sと略称表示した。

【0027】

【表1】

(5)

特開平10-241683

7

8

	A / B 重量比	初期放電容量 (mAh/g) (mAh/cc)		30サイクル 目の容量保持 率 (%)
実施例 1	90 / 10	319.7	409.2	90.8
実施例 2	80 / 20	316.3	442.8	91.2
実施例 3	50 / 50	308.1	425.2	88.4
実施例 4	90 / 10	329.5	440.6	90.8
実施例 5	80 / 20	330.7	472.3	89.6
実施例 6	50 / 50	309.2	426.1	87.6
実施例 7	90 / 10	329.5	421.8	90.3
実施例 8	80 / 20	327.6	445.6	92.6
実施例 9	50 / 50	281.8	365.7	92.7
比較例 1	100 / 0	330.5	347.0	78.9
比較例 2	0 / 100	302.1	392.7	90.3
比較例 3	100 / 0	348.2	361.1	52.3
比較例 4	0 / 100	226.5	294.5	91.8

【0028】

【表2】

9

	A/B 重量比	容量保持率(%)	
		200S	100S
実施例 1	90 / 10	81.5	81.7
実施例 2	80 / 20	82.6	89.8
実施例 3	50 / 50	80.4	90.1
実施例 4	90 / 10	69.5	89.8
実施例 5	80 / 20	81.3	92.3
実施例 6	50 / 50	80.6	90.1
実施例 7	90 / 10	80.5	90.9
実施例 8	80 / 20	81.3	91.5
実施例 9	50 / 50	82.0	91.3
比較例 1	100 / 0	52.1	56.9
比較例 2	0 / 100	81.5	80.6
比較例 3	100 / 0	26.9	46.8
比較例 4	0 / 100	81.7	75.2

【0029】表1および表2から、実施例1～9の各実施

(6)

特開平10-241683

10

\* 実施例の負極活物質を用いたリチウム二次電池は、比較例1～4の負極活物質を用いたリチウム二次電池よりも初期放電容量並びに3回の充放電サイクル試験における容量保持率のいずれにおいても高い値を示しており、しかして初期電池容量並びに充放電サイクル特性に優れていることがわかる。なお上記3回の充放電サイクル試験の後に電池を解体したところ、各実施例並びに比較例2、および比較例4の負極活物質を用いたリチウム二次電池には特に異常はみられなかったが、比較例1と比較例3の負極活物質を用いたコイン型および円筒型の各リチウム二次電池とも活物質層と銅箔とが界面剥離し、且つ剥離した一部の活物質がセパレータに付着していた。

【0030】

【発明の効果】本発明の負極活物質を用いることにより、電池容量並びにサイクル特性に優れた非水電解質リチウム二次電池を製造することができる。

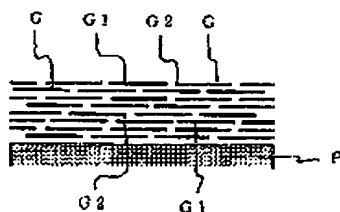
【図面の簡単な説明】

【図1】 薄片状黒鉛からなる従来の負極活物質のマイクロ構造を模式的に示す図である。

20 【符号の説明】

G 薄片状黒鉛  
G1 薄片状黒鉛の平板部  
G2 薄片状黒鉛のエッジ  
P 集電体

【図1】



G 薄片状黒鉛  
G1 薄片状黒鉛の平板部  
G2 薄片状黒鉛のエッジ  
P 集電体